

**DE 43 05 414 A1**

1

**Description**

The invention concerns a method to coat a substrate with a metal oxide layer, especially a stannic oxide layer, in a vacuum (especially for coating glass) in which a corresponding metal target is inserted into a corresponding chamber and eroded, and this erosion coats the substrate, whereby an oxygen-containing plasma arising from a corresponding basic gas mixture is created in the area between the target and substrate.

The above-described sputtering procedure is familiar in the coating of e.g. glass panes (see e.g. DE OS 41 06 771). The stannic oxide layers that are frequently created with this method have the following steps: Tin atoms are knocked out of the intended target or tin erosion cathode and, on their path to the glass surface, are oxidized to form SnO in the oxidizing atmosphere in the sputtering chamber that usually consists of argon and oxygen, and are deposited as stannic oxide on the glass. A disadvantage of this procedure is that the oxidizing atmosphere also affects the target, and the target surface becomes increasingly coated with oxides. This negatively influences the overall procedure as e.g. the coating rate decreases. In practice, the targets or erosion cathodes must be regularly exchanged or at least sputtered free or ground.

The problem of the present invention was therefore to improve surface coating by sputtering.

This problem is solved according to the invention using the initially-described coating procedure by using a balanced oxidizing and reducing basic gas mixture consisting of at least 20 percent by volume oxygen, hydrogen and a gaseous hydrocarbon or halogenated hydrocarbon in the coating procedure.

It is also advantageous when the described mixture also contains 5-40 percent by volume argon.

Examples of effective gas mixtures have the following compositions:

20-30 percent by volume H<sub>2</sub>, 20-50 percent by volume O<sub>2</sub>

20-30 percent by volume hydrocarbons or fluorocarbons

with the remainder argon.

The invention is founded on the basic idea that the buildup on the target cathode is prevented or at least reduced by using an oxidizing and reducing gas mixture that also has a strong sputtering effect. This has been confirmed by experiments, and the existing methods have been substantially improved by the suggestion according to the invention. Production no longer has to be stopped to sputter free the target, readjustment is largely unnecessary to improve the sputtering of targets with partial buildup, and sputtering can continue uninterrupted until the target is completely consumed. In addition, there have been no negative effects on the pump oils required for such low-pressure or vacuum techniques.

The invention will be further explained using an example with reference to the figure.

The figure shows a block diagram of a sputtering system according to the invention; in particular, an associated sputtering chamber 1 is shown. A substrate 2, e.g. a glass pane, is on the floor of the sputtering chamber. Opposite the glass pane in the sputtering chamber is a negatively poled target 3 (e.g. consisting of pure tin) on a holder 4. A gas supply 5 and a gas exhaust 6 are connected to the chamber. Also on the side of the chamber is an anode 7 consisting of steel or copper which is required for the ion stream (sputtering effect).

The flat glass workpiece is coated with a stannic oxide layer as follows: Tin atoms are knocked out of the intended target 3 by a stream of ions that forms in the area 10 between the anode and target. These tin atoms are released from the target, oxidize in the oxygen-containing atmosphere in the sputtering chamber to form SnO, and are deposited on the

## **DE 43 05 414 A1**

substrate 2, i.e., the glass surface. Usually the SnO layer forms the base layer of a multilayer system applied on the glass. The pressure during the formation of such a layer is approximately 0.01-20 mbar which is set by suitably feeding and removing the treatment gas by the corresponding devices 5 and 6.

The required quantity of gas essentially depends on the size of the system. The sputtering quality of the supplied basic gas mixture according to the invention of 20% H<sub>2</sub>, 40% O<sub>2</sub>, 30% CF<sub>4</sub> and 10% Ar (whose quantity is appropriately adjusted in relation to the size of the system) is equivalent to that obtained with Ar-O<sub>2</sub> basic gases. In addition, the buildup of oxides on the tin target 3 is clearly reduced with this basic gas mixture practically nothing. By using the gas mixture according to the invention, the problem of oxide buildup on the target is basically eliminated.

**DE 43 05 414 A1**

4

**Patent Claims**

1. A method to coat a substrate with a metal-oxide layer, especially a stannic oxide layer, in a vacuum (especially for coating glass) in which a corresponding metal target is inserted into a corresponding chamber and eroded, and this erosion coats the substrate, whereby an oxygen-containing plasma derived from the insertion of a corresponding basic gas mixture is created in the area between the target and substrate, characterized in that a balanced oxidizing and reducing basic gas mixture consisting of at least 20 percent by volume oxygen, hydrogen and a gaseous hydrocarbon or halogenated hydrocarbon is used in the coating procedure.
2. A method according to claim 1, characterized in that the basic gas mixture consists of 5-40 percent by volume argon.

Attached: 1 page of drawings

(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift  
(10) DE 43 05 414 A 1

(61) Int. Cl. 5:  
C 23 C 14/08  
C 23 C 14/34

DE 43 05 414 A 1

(21) Aktenzeichen: P 43 05 414.5  
(22) Anmeldetag: 22. 2. 93  
(23) Offenlegungstag: 25. 8. 94

(71) Anmelder:  
Linde AG, 65189 Wiesbaden, DE

(72) Erfinder:  
Wandke, Ernst, Dipl.-Ing. Dr.-Ing.habil., 8192  
Geretsried, DE

(54) Verfahren zum Beschichten eines Substrats

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten eines Substrats mit einer Metallocid-Schicht, insbesondere Zinnoxid-Schicht, unter Niederdruck, insbesondere zum Be- schichten von Glas, bei dem ein entsprechendes Metall-Target in eine entsprechende Kammer eingesetzt und abgetragen wird und dieser Abtrag das Substrat beschichtet, wobei im Raum zwischen Target und Substrat durch Einleitung einer entsprechenden Basisgasmischung ein Sauerstoff enthaltendes, von der entsprechenden Basisgasmischung abgeleitetes Plasma erzeugt wird. Bei bekanntem Verfahren dieser Art wird durch das sauerstoffhaltige Basisgas, z. B. Ar/O<sub>2</sub>, auch ein Zusetzen des Targets mit Oxiden bewirkt, was sich mit zunehmender Beschichtungsbetriebsdauer nachteilig auswirkt. Um dies zu verhindern, wird erfindungs- nachteilig vorgeschlagen, eine ausgewogen oxidierend wie reduzierend wirkende Basisgasmischung, bestehend aus zumindest je 20 Vol.-% Sauerstoff, Wasserstoff und einem gasförmigen Kohlenwasserstoff oder halogeniertem Kohlen- wasserstoff einzusetzen.

DE 43 05 414 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Beschichten eines Substrats mit einer Metalloxid-Schicht, insbesondere Zinnoxid-Schicht, unter Niederdruck, insbesondere zum Beschichten von Glas, bei dem ein entsprechendes Metalltarget in eine entsprechende Kammer eingesetzt und abgetragen wird und dieser Abtrag das Substrat beschichtet, wobei im Raum zwischen Target und Substrat ein Sauerstoff enthaltendes, von einer entsprechenden Basisgasmischung abgeleitetes Plasma erzeugt wird.

Zum Beschichten, beispielsweise von Glasscheiben, sind die eingangs beschriebenen Sputter-Beschichtungsverfahren bekannt (siehe z. B. DE-OS 41 06 771). Die dabei häufig aufzubauenden Zinnoxidschichten entstehen im einzelnen dadurch, daß über einen Ionenstrom aus dem Zinn-Target oder der Zinn-Verzehr-Kathode Zinnatome herausgeschlagen werden und auf ihrem Weg zur Glasoberfläche in der in der Beschichtungskammer bestehenden, in der Regel aus Argon und Sauerstoff bestehenden, oxidierenden Atmosphäre zu SnO oxidiert werden und sich dann als Zinnoxid auf dem Glas niederschlagen. Ein Nachteil dieser Verfahren besteht darin, daß die oxidierende Atmosphäre auch auf das Target einwirkt und daß die Targetoberflächen im Betrieb mehr und mehr mit festhaftenden Oxiden zuwachsen. Dies wirkt sich z. B. in Form abnehmender Beschichtungsraten nachteilig auf das gesamte Verfahren aus. In der Praxis führt dies dazu, daß die Targets oder Verzehr-Kathoden in regelmäßigen Zeitabständen entweder ausgetauscht oder zumindest freigesputtert oder abgeschliffen werden müssen.

Die Aufgabenstellung der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, diese Problemlage beim Oberflächenbeschichten nach der Sputtermethode zu verbessern.

Erfnungsgemäß wird diese Aufgabe bei einem, wie eingangs beschriebenen Beschichtungsverfahren dadurch gelöst, daß eine ausgewogen oxidierend wie reduzierend wirkende Basisgasmischung, bestehend aus zumindest je 20 Vol% Sauerstoff, Wasserstoff und einem gasförmigen Kohlenwasserstoff oder halogeniertem Kohlenwasserstoff beim Beschichtungsbetrieb eingesetzt wird.

Außerdem ist es vorteilhaft, wenn die geschilderte Mischung zudem 5 bis 40 Vol% Argon aufweist.

Wirksame Gasmischungen sind beispielsweise mit Zusammensetzungen von  
20–30 Vol% H<sub>2</sub>, 20–50 Vol% O<sub>2</sub>  
20–30 Vol% KW's oder FKW's und im verbleibenden Argon gegeben.

Die Erfnung beruht auf dem Kerngedanken, daß sich durch die Anwendung eines oxidierend wie reduzierend wirkenden Gasgemisches, das außerdem eine starke sputternde Wirkung aufweist, sich möglicherweise das Zuwachsen der Target-Kathode verhindern oder zumindest vermindern läßt. Dies haben Versuche bestätigt, und es ergibt sich somit mit dem erfungsgemäß Vorschlag eine erhebliche Verbesserung der bestehenden Situation: Betriebsunterbrechungen zum freisputtern des Targets sind nicht mehr notwendig, Nachregelungen für einen verbesserten Abtrag bei teilweise zugewachsenen Targets können weitgehend entfallen und es ist ein ununterbrochener Betrieb des Beschichtens bis zum vollständigen Verzehr des Targets möglich. Darüber hinaus haben sich auch keine negativen Auswirkungen auf die bei diesen Niederdruck- bzw. Vaku-

umtechnologien notwendigen Pumpenöle ergeben.

Anhand der Figur soll die Erfindung im folgenden beispielhaft näher erläutert werden.

Die Figur zeigt ein Prinzipbild einer der Erfindung entsprechenden Beschichtungsanlage, insbesondere ist eine zugehörige Beschichtungskammer 1 gezeigt. Ein Substrat 2, beispielsweise eine Glasscheibe, ist im Bodenbereich der Beschichtungskammer vorhanden. Gegenüberliegend in der Beschichtungskammer ist ein negativ gepoltes, beispielsweise aus reinem Zinn bestehendes Target 3 auf einem Halter 4 angeordnet. An die Kammer ist ferner eine Gaszufuhr 5 und eine Gasentnahme 6 angeschlossen. In der Kammer ist außerdem eine, für den Ionenstrom (Sputtereffekt) notwendige Anode 7 aus Stahl oder Kupfer seitlich installiert.

Die Beschichtung eines Flachglaswerkstücks mit einer Zinnoxidschicht erfolgt dabei wie folgt: Zinnatome werden aus dem Zinn-Target 3 durch einen sich im Raum 10 zwischen Anode und Target bildenden Ionenstrom herausgeschlagen. Diese Zinnatome lösen sich vom Target ab, werden in der sauerstoffhaltigen Atmosphäre in der Beschichtungskammer zu SnO oxidiert und schlagen sich schließlich auf dem Substrat 2, also der Glasoberfläche nieder. Meist bildet diese SnO-Schicht die unterste Schicht eines auf dem Glas aufzubringenden Mehrschichtsystems. Die bei einer derartigen Schichtbildung vorhandenen Drücke liegen etwa zwischen 0,01 und 20 mbar, wobei diese durch geeignete Zu- und Abfuhr von Behandlungsgas über die entsprechenden Einrichtungen 5 und 6 hergestellt werden.

Dabei ist jeweils eine, wesentlich von der Anlagengröße abhängige Menge Gas erforderlich. Mit einer hinsichtlich der Menge Gas geeignet abgestimmten Zufuhr einer erfungsgemäß Basisgasmischung aus 20% H<sub>2</sub>, 40% O<sub>2</sub>, 30% CF<sub>4</sub> und 10% Ar ergibt sich eine Beschichtungsqualität, wie sie auch mit Ar-O<sub>2</sub>-Basisgasen erhalten wird. Darüber hinaus jedoch wird mit dieser Basisgasmischung das Zuwachsen des Zinn-Targets 3 mit Oxiden deutlich verringert und auf ein praktisch unrelevantes Maß zurückgeschraubt. Mit der Verwendung des erfungsgemäß Gasgemisches ist daher das Problem des Zuwachsens von Targets mit Oxiden praktisch behoben.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten eines Substrats mit einer Metalloxid-Schicht, insbesondere Zinnoxid-Schicht, unter Niederdruck, insbesondere zum Beschichten von Glas, bei dem ein entsprechendes Metall-Target in eine entsprechende Kammer eingesetzt und abgetragen wird und dieser Abtrag das Substrat beschichtet, wobei im Raum zwischen Target und Substrat durch Einleitung einer entsprechenden Basisgasmischung ein Sauerstoff enthaltendes, von der entsprechenden Basisgasmischung abgeleitetes Plasma erzeugt wird, dadurch gekennzeichnet, daß eine ausgewogen oxidierend wie reduzierend wirkende Basisgasmischung, bestehend aus zumindest je 20 Vol% Sauerstoff, Wasserstoff und einem gasförmigen Kohlenwasserstoff oder halogeniertem Kohlenwasserstoff eingesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisgasmischung zudem 5 bis 40 Vol% Argon aufweist.

**- Leerseite -**

